

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : C08F 283/08, 2/36, 285/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/52074 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 2000 (08.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/00504 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 2000 (23.02.00) (30) Prioritätsdaten: 199 09 219.2 3. März 1999 (03.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH [DE/DE]; D-06258 Schkopau (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERECKE, Jochen [DE/DE]; Hibiskusweg 8, D-06122 Halle (DE). STUDE, Joachim [DE/DE]; Kurt-Tucholsky-Strasse 8, D-04279 Leipzig (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: METHOD OF PREPARING FUNCTIONALIZED POLYPHENYLENE ETHERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FUNKTIONALISierter POLYPHENYLENETHER (57) Abstract <p>The invention relates to a method for preparing functionalized polyphenylene ethers by grafting of low-molecular compounds containing functional groups. According to the invention polyphenylene ethers with a mean molar mass of between 10,000 and 80,000 are graft-modified alone or in the form of their blends and/or graft copolymers from polyphenylene ethers and vinyl aromatic polymers by means of low-molecular compounds containing at least one carboxyl and/or acid anhydride and/or amide and/or imide and/or hydroxyl and/or epoxy and/or amine and/or silane group under solid-state reaction conditions and at temperatures between 60 and 250 °C. The method provided for by the invention permits a significant reduction in the cross-linking and degradation of the polymer substrate while simultaneously increasing the degree of PPE functionalization.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polyphenylenether mittels Pfropfung niedermolekularer, funktionelle Gruppen besitzender Verbindungen. Es werden Polyphenylenether mit gewichtsmittleren Molmassen von 10000 bis 80000, allein oder in Form ihrer Blends und/oder Pfropfcopolymerisate aus Polyphenylenethern und vinylaromatischen Polymeren durch niedermolekulare, mindestens eine Carboxyl- und/oder eine Säureanhydrid- und/oder eine Amid- und/oder eine Imid- und/oder eine Hydroxyl- und/oder eine Epoxy- und/oder eine Amin- und/oder eine Silangruppe enthaltenden Verbindungen unter Festphasenreaktionsbedingungen im Temperaturbereich zwischen 60 und 250 °C pfropfmodifiziert. Das erfindungs gemässe Verfahren ermöglicht eine starke Zurückdrängung der Vernetzung und des Abbaus des Polymersubstrates bei gleichzeitiger Erhöhung des PPE-Funktionalisierungsgrades.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TC	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire			PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polyphenylenether

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polyphenylenether mittels Pfropfung niedermolekularer, funktionelle Gruppen besitzender Verbindungen.

Die Polyphenylenether (PPE) besitzen eine ausgewogene Kombination von chemischen, mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften in einem weiten Bereich zwischen der Kältebruchtemperatur von etwa -170°C und der Wärmeformbeständigkeitstemperatur von etwa 190°C . Die Anwendbarkeit der PPE ist aber auf Grund ihrer schwierigen Verarbeitbarkeit, ihrer für wichtige Anwendungen nicht ausreichenden mechanischen Eigenschaften und auch aus Kostengründen begrenzt. Deshalb werden PPE im allgemeinen in Form ihrer Blends mit verträglichen Styrolpolymeren (US 3356761, US 3383435, US 4038543), gegebenenfalls über die Herstellung von styrol-gepfropften PPE (US 4097556, US 4339376, US 4386176, US 4483958), oder auch - bei gleichzeitigem Zusatz eines Verträglichkeitsvermittlers - mit unverträglichen teilkristallinen Polymeren, insbesondere Polyamiden (US 4315086, US 4732938, US 4859739, EP 0270796, EP 0501175) und gesättigten Polyestern (EP 0268280, EP 0282052, WO 87/07279), verwendet. Die PPE/Polymer-Blends enthalten oft ein mineralisches Verstärkungsmaterial und häufig ein Elastomer (US 4863996, US 4772664, EP 295103, WO 88/08433).

Die Adhäsion von PPE ist besonders gegenüber polaren Kunststoffen und Verstärkungsmaterialien niedrig, weshalb der unpolare Charakter des PPE mittels Modifizierung, im allgemeinen durch Einführung funktioneller Gruppen, verändert wird. Die häufigste Methode ist die Pfropfung einer mindestens eine Carboxyl-, Säureanhydrid-, Epoxy- oder andere funktionelle Gruppe besitzenden Monomerverbindung auf das PPE (EP 0301404, EP 0268486, WO 88/08433, WO 87/00540, US 4315086). Bevorzugt angewendet wird die Pfropfmodifizierung von PPE oder PPE/Polystyrol(PS)-Blends

in der Schmelze (Monographie: O. Olabisi; Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 179-189, S. 224-230, S. 245). In Abwesenheit flüssiger Lösungs-, Verdünnungs- und Dispergiermittel sowie zumeist unter Verwendung von Maleinsäureanhydrid (MSA) als Funktionsmonomer und eines Peroxids als Radikalbildners wird die Pfropfung in einem Extruder oder anderen Schmelze-Reaktor durchgeführt (EP 0222246, EP 0223116, EP 0254048, EP 0416435, EP 0501175, WO 86/02086, WO 87/00504).

Bekannt ist auch die MSA-Schmelzepfropfung in Abwesenheit eines radikalischen Initiators, insbesondere für geringere MSA-Pfropfanteile von etwa 0,1 bis maximal 1 Ma.-% (US 4654405, EP 0232363), d. h., unter Bedingungen, bei denen sowohl eine Vernetzung als auch ein Abbau des PPE eingeschränkt ist. Anstelle von MSA als Modifizierungsmittel werden oft auch Fumarsäure (EP 0501175, EP 098365, US 4888397, US 4751268), Salicylsäure (EP 0498282), Itaconsäure (US 4654505), Trimellithsäureanhydridchlorid (US 4745157) und Glycidylmethacrylat (WO 87/07279) eingesetzt.

Lösungs-, Suspensions- und andere Dispersionspfropftechnologien, die flüssige Trägerphasen verwenden, besitzen auf Grund ihrer Unwirtschaftlichkeit sowie der geringen erreichbaren Modifizierungsgrade kein kommerzielles Interesse. Die Funktionalisierung, vorzugsweise die Maleinierung, in der Schmelze weist trotz ihrer vielfachen technischen Nutzung verschiedene Nachteile auf. Die bei hohen Temperaturen, im allgemeinen im Extruder zwischen 270 und 330 °C durchgeführten Reaktionen verlaufen oft mit erheblichen Nebenreaktionen, insbesondere Polymervernetzung und Polymerabbau (Degradation). Außerdem ist zumeist eine aufwendige Vakuumentgasung für die Abführung von nicht umgesetzten Monomeren notwendig. Die Variationsmöglichkeiten hinsichtlich des Funktionalisierungsgrades, besonders höhere Konzentrationen an gepfropften Carboxyl-, Säureanhydrid- und anderen funktionellen Gruppen, sind somit stark eingeschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Funktionalisierung von PPE mittels funktionelle Gruppen besitzender Verbindungen unter starker Zurückdrängung der Vernetzung und des Abbaus des Polymersubstrates bei gleichzeitiger Erhöhung des PPE-Funktionalisierungsgrades zu entwickeln.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierter PPE gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß PPE mittels niedermolekularer, mindestens eine Carboxyl- und/oder eine Säureanhydrid- und/oder eine Amid- und/oder eine Imid- und/oder eine Hydroxyl- und/oder eine Epoxy- und/oder eine Amin- und/oder eine Silangruppe enthaltender Verbindungen unter Festphasenreaktionsbedingungen im Temperaturbereich zwischen 60 und 250 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 200 °C, funktionalisiert werden.

Die Funktionalisierung stellt eine chemische Modifizierung des vorgelegten Polymeren mittels Pfropfung funktioneller Verbindungen als Einzelmolekül oder als polymerisierte bzw. copolymerisierte Kette auf die Rückgratkette des Substratpolymers dar.

Die für die Funktionalisierung in Betracht kommenden PPE sind bekannt. Sie werden vorzugsweise durch oxidative Kupplung von in ortho-Stellung ein- oder zweifach substituierten Phenolen hergestellt (US 3661848, US 3378505, US 3306874, US 3306875, US 3639656).

Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome oder kurzketige Alkylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste, zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome oder durch Hydroxylgruppen substituiert sein. Weitere mögliche Substituenten sind Alkoxyreste sowie mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste.

Geeignet als Polymersubstrat sind auch Copolymere verschiedener Phenole, wie z. B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol, sowie auch Gemische aus mindestens zwei unterschiedlichen PPE.

Vorzugsweise werden solche PPE eingesetzt, die mit vinylaromatischen Polymeren verträglich sind (A. Noshay, Block Copolymers, S. 8-10, Academic Press, 1977).

Beispiele für PPE sind:

Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-ethoxy-1,4-phenylen)ether, Poly(2-chlor-1,4-phenylen)ether, Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylen)ether.

Bevorzugt werden PPE verwendet, bei denen die Substituenten C₁-bis C₄-Alkylreste sind, wie Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylen)ether, Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylen)ether. Besonders geeignet ist Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether.

Weiterhin sind als Polymersubstrat Blends (Legierungen) und/oder Pfropfcopolymere aus PPE und vinylaromatischen Polymeren, wie Polystyrol (PS), Poly(α -methylstyrol), aus > 50 Ma.-% Styrol aufgebauten Copolymeren und Styrol/Dien-Blockcopolymeren, insbesondere Zusammensetzungen aus 50 bis 99 Masse-% PPE und 1 bis 50 Masse-% PS, verwendbar.

Die nach oben genannten Verfahren hergestellten PPE weisen im allgemeinen eine Grenzviskosität zwischen 0,2 und 0,9 dl/g auf

(gemessen in Toluol bei 25 °C), welche einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) von 10000 bis 80000 entspricht.

Von den in Betracht kommenden niedermolekularen Modifiziermitteln sind die für die bekannten Pfropfverfahren üblichen Monomeren mit mindestens einer Carboxy-, Säureanhydrid-, Hydroxy-, Epoxy-, Amino-, Silan- oder einer anderen Funktionalität geeignet. Bevorzugt können MSA, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure(anhydrid) sowie die jeweils entsprechenden höhermolekulareren Homologen dieser Basis-Funktionsmonomeren verwendet werden. Ausgewählte Beispiele für die weiteren genannten Funktionalitäten sind Hydroxyalkylmethacrylate, 2-Dimethylamino-alkylmethacrylate, und Tris-(alkoxy)vinylsilane und besonders Glycidylmethacrylat.

Die Funktionsmonomeren sind auch in Form ihrer Mischungen untereinander und/oder unter Zusatz von Comonomeren ohne funktionelle Gruppen, wie besonders Vinylaromaten, einsetzbar, wobei das Funktionsmonomer/Comonomer-Masseverhältnis innerhalb eines weiten Bereiches zwischen 5 bis 99 Masse-% Funktionsmonomer und 1 bis 95 Masse-% Comonomer gewählt werden kann.

Die radikalische Funktionalisierungsreaktion kann ohne Verwendung eines üblichen Radikalbildners oder - besonders zur Erreichung höherer Funktionalisierungsgrade - unter Zusatz eines Radikalbildners durchgeführt werden.

Als thermisch zerfallende Radikalbildner werden vorzugsweise peroxidische Initiatoren mit Halbwertszeiten von 5 bis 100 Minuten im Temperaturbereich von 80 bis 200 °C eingesetzt. Ausgewählte Beispiele hierfür sind:

Di(tert.butyl)peroxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Didecanoylperoxid, tert.Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperoxyisobutyrat, tert.Butylperacetat, tert.Butyl-perbenzoat, 1,1-Di(tert.butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclo-hexan, 1,1-

Di(tert.amylperoxy)cyclohexan, tert.Butylperoxy-3,3,5-trimethylhexanoat, Dicumylperoxid, tert.Butyl-hydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexin-3, 2,5-Dimethyl-2,5-di(hydroperoxy)hexan usw.. Weiterhin können hochverzweigte Alkane, wie z. B. 2,3-Dimethyl-2,3-diphenyl-butan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan usw., und auch Diazoverbindungen, beispielsweise 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) usw., als Radikalbildner eingesetzt werden.

Eine spezielle Variante der Funktionalisierung ist die Verwendung funktioneller Peroxyester, die einerseits als Radikalbildner fungieren und andererseits auf Grund ihrer Carboxy-Funktionalität als PPE-Modifizieragens wirksam sind, so daß auf den Einsatz des Funktionsmonomers verzichtet werden kann.

Geeignete carboxylgruppenhaltige Peroxyester sind tert.Butylperoxy-maleinsäure, tert.Amyl-peroxy-maleinsäure, tert.Butylperoxy-itaconsäure, tert.Butyl-peroxy-bernsteinsäure und tert.Amyl-peroxy-bernsteinsäure (EP 0474227, WO 95/11938), von denen die beiden erstgenannten ungesättigten Peroxyester zu bevorzugen sind.

Der spezielle Initiatoreinsatz, d.h., Art (chemische Struktur)/Halbwertszeit und die auf die Masse des PPE-Substrates bezogene Konzentration, richtet sich nach den gewählten Festphasenpfropfbedingungen.

Die erfindungsgemäße PPE-Pfropfmodifizierung kann diskontinuierlich, gegebenenfalls unter Nachdosierung des Monomers (Batch-Fahrweise), oder auch kontinuierlich, z. B. unter Verwendung eines kontinuierlich arbeitenden horizontalen oder vertikalen Reaktors oder einer anderen geeigneten Mischvorrichtung durchgeführt werden.

Entsprechend einer technologisch bevorzugten Ausführungsform wird das ethylenisch ungesättigte Pffropfagens (Funktionsmonomer, funktioneller Peroxyester) und gegebenenfalls Radikalbildner (organisches Peroxid oder auch eine Diazoverbindung) mit den festen PPE-Teilchen in einem Mischer oder einem anderen für eine intensive Vermischung geeigneten Gefäß in Kontakt gebracht, dispergiert und der Reaktionsvorrichtung zugeführt. Die Temperaturen des Mixers und Reaktors werden je nach gewünschtem technologischen Fahrregime, insbesondere unter Berücksichtigung der Art und Konzentration der Reaktionskomponenten, des Durchsatzes bzw. Füllgrades sowie der speziellen Ausführungsform der Vorrichtung, festgelegt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Reaktor gekühlt und mit Stickstoff durchspült.

Die dem Reaktor entnommenen Reaktionsprodukte haben keine störenden Nebenprodukte und sind direkt, d. h., ohne jede weitere Nachbehandlung, ihrem Verwendungszweck, z. B. als Verträglichkeitsvermittler in PPE/Polyamid-Blends, zuführbar. Diesbezüglich sind vor allem geschlossene Systeme mit einem kontinuierlich betriebenen Reaktor und entsprechenden Zufuhr- und Produktentnahmekreisläufen vorteilhaft.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Prozesses gegenüber den bekannten Verfahren besteht in seiner hohen Wirtschaftlichkeit, der einfach zu handhabenden Prozeßführung bei gleichzeitig breiter Variationsmöglichkeit hinsichtlich des PPE-Funktionalisierungsgrades und der Sicherung eines hohen Qualitätsniveaus der pffropfmodifizierten PPE bzw. PPE-Blends (Vermeidung bzw. starke Einschränkung der PPE-Vernetzung und -Degradation).

Es war nicht vorherzusehen, daß im Vergleich zur üblicherweise kommerziellen Schmelze-Pffropfmodifizierung von PPE im Temperaturbereich von 270 bis 330 °C mittels erfindungsgemäßer Festphasen-Pffropffunktionalisierung bei Temperaturen vorzugsweise zwischen 100 und 200 °C maßgeschneiderte funktionalisierte PPE

und PPE/PS-Legierungen mit einem insgesamt verbesserten Kennwertniveau zu erhalten sind.

Das Verfahren wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne die Erfindung einzuschränken. Alle Prozentangaben beziehen sich, sofern nichts anderes angegeben ist, auf die Masse des Polymersubstrates (Masse-%).

Beispiele

Beispiel 1

In einem temperierbaren und mit einer Rührvorrichtung ausgerüsteten vertikalen Reaktor werden 100 Masseteile pulveriger Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether [zahlenmittlere Molmasse $M_n = 19000$ / Grenzviskosität (Toluol/25 °C) = 0,37 dl/g; Glasübergangstemperatur (T_g) = 214,5 °C und Schmelztemperatur (T_m) = 245 °C; im weiteren unter der Kurzbezeichnung „PPE“] vorgelegt. Anschließend werden 3 % MSA und 2,4 % 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexin-3 (DMBPH) hinzugefügt und der Reaktor mittels Stickstoff sauerstofffrei gespült. Nach 10-minütiger Dispergierung bei 80 °C wird der Reaktor auf 180 °C erwärmt. Nach 20-minütiger Reaktion bei dieser Temperatur T_R wird die Reaktion mittels Kühlung und Stickstoffspülung beendet. Vom Reaktionsprodukt, das ohne weitere Bearbeitung für die vorgesehene Anwendung, z. B. als Verträglichkeitsvermittler, verfügbar ist, wird zwecks Bestimmung der interessierenden Kennwerte eine Probe einer 6-stündigen Extraktion mit siedendem Methanol unterworfen. Aus dem Eluat wird ein nicht gefropfter MSA-Anteil von 0,14 % und im Rückstand ein gefropfter MSA-Anteil von 1,9 % ermittelt.

$$\frac{1.9 - 0.14}{1.9}$$

$$1.9$$

$$\frac{1.9}{1.9 + 0.14} = 93\%$$

Beispiele 2 bis 20

Mittels Variation des Initiators gemäß gewählter Reaktionstemperatur T_R , Art und Konzentration des Funktionsmonomers, des Polymersubstrates [in Beispielen 1 bis 15: PPE; in den Beispielen 16 bis 20: eine 90 % PPE/10 % Polystyrol (PS)-Legierung mit gleicher Dichte wie die des PPE von $1,06 \text{ g/cm}^3$ und T_g von 197°C] werden - basierend auf der Technologie des Beispiels 1 - weitere, die erfindungsgemäße Produktvielfalt charakterisierende pfropfmodifizierte PPE(/PS)-Harze (Legierungen) hergestellt.

Verwendet wurden nachfolgende Reaktionskomponenten:

Polymersubstrat: obengenannte PPE und PPE/PS-Legierung

Funktionsmonomer: MSA, Acrylsäure (AS), Fumarsäure (FS),

Itaconsäureanhydrid (ISA)

Glycidylmethacrylat (GMA)

Tris(2-methoxyethoxy)vinylsilan (VS)

Comonomer: Styrol (St)

Initiator: Dilauroylperoxid (LPO)

Dibenzoylperoxid (BPO)

Dicumylperoxid (CPO)

2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.butylperoxy)hexin-3

tert.Butyl-peroxy-maleinsäure (TBPM)

In den Beispielen werden Reaktionszeiten zwischen 10 und 30 Minuten, entsprechend der etwa 5-fachen Halbwertszeit (HWZ) der verwendeten Initiatoren für die entsprechenden T_R verwendet. Als Orientierung dienten die 3-min-Halbwertstemperaturen für

LPO: 105°C

BPO: 120°C

TBPM: 155°C

CPO: 165°C

DMBPH: 180°C

In Tabelle 1 sind die Polymerisationsparameter, d. h., Initiatorart und -konzentration (Spalten 2 und 3), Monomerart und -konzentration (Spalten 4 und 5) und Reaktionstemperatur, T_R (Spalte 6), aufgeführt. Zum Vergleich sind analoge Schmelzpfropfprodukte, hergestellt in einem Doppelschneckenextruder (Länge/Durchmesser-Verhältnis von 20/1, mittlere Verweilzeit von 5 min, Zylindertemperaturen von 280 bis 325 °C) unter Verwendung von 3,3,4,4-Tetraphenyl-hexan (TPH) oder 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (DMPB) als Radikalbildner angegeben (Vgl. Nr. 1, 6, 12, 14, 16, 20).

Wie im Beispiel 1 beschrieben, sind für die Charakterisierung der modifizierten PPE und PPE/PS-Legierungen mittels fraktionierter Extraktion die Pfropfausbeute (PfA) als das Verhältnis der Masse an gepfropftem Modifizierungsmittel (Funktionsmonomer oder funktioneller Peroxyester) zur gesamten umgesetzten (im Eluat und Rückstand ermittelten) Modifizierungsmittelmasse (Spalte 7) und der Pfropfungsgrad (PfG) als die auf die vorgelegte PPE- bzw. PPE/PS-Masse bezogene Modifizierungsmittelmasse ermittelt worden (Spalten 8).

Tabelle 1

Nr.	Initiator		Monomer		T_R	PfG	PfA
	Art	%	Art	%	°C	%	%
1	DMBPH	2,4	MSA	3,0	180	1,9	93
Vgl.1.1	TPH	0,2	MSA	3,0	285	1,3	74
2	DMBPH	2,4	MSA	1,0	180	0,9	98
3	DMBPH	2,4	MSA	2,0	190	1,5	94
4	DMBPH	2,4	MSA	4,0	185	2,5	90
5	DMBPH	2,4	AA	3,0	180	2,2	87
6	DMBPH	2,4	FA	3,0	180	2,0	87
Vgl.1.6	DMPB	0,1	FA	3,0	320	0,8	56
7	CPO	2,3	MSA	3,0	165	1,7	81
8	BPO	2,0	MSA	2,0	120	1,5	88
9	DMBPH	2,0	MSA	3,0	190	2,2	95
10	TBPM	1,0	ohne		145	0,5	77
11	TBPM	2,0	ohne		145	0,9	74
12	TBPM	3,0	ohne		145	1,3	72
Vgl.1.12	TBPM	3,0	ohne		320	0,7	53
13	ohne (2 h)		MSA	1,0	190	0,7	88
14	ohne (3 h)		FS	3,0	160	1,2	63
Vgl.1.14	ohne		FS	3,0	285	0,5	31
15	LPO	2,0	AS/40%St	2,0	105	1,3	82
16	DMBPH	2,0	MSA	3,0	180	2,0	87
Vgl.1.16	DMPB	2,0	MSA	3,0	320	1,4	68
17	DMBPH	2,4	ISA	3,0	190	1,8	81
18	CPO	2,0	FS	2,0	165	1,2	77
19	BPO	1,0	AS	3,0	120	2,2	83
20	TBPM	3,0	ohne		145	1,4	76
Vgl.1.20	TBPM	3,0	ohne		285	1,0	59
21	DMBPH	3,0	GMA	3,0	180	2,1	88
22	CPO	2,0	VS	2,0	165	1,3	81

Beispiele 23 bis 32

In einem temperierbaren, kontinuierlich arbeitenden Reaktor, ausgerüstet mit einer horizontalen beheizbaren Rührerwelle, versehen mit Knet- und Mischelementen, die einen axialen Transport der in einem vorgeschalteten Mischer dispergierten trockenen, fluiden aus dem Polymersubstrat (Beispiele 23 bis 27: PPE; Beispiele 28 bis 32: PPE/PS) und Monomer(en) und/oder peroxidischer Verbindung bestehenden Vormischung sichern, werden die in Tabelle 2 aufgeführten Reaktionssysteme eingesetzt. Der Reaktor wird über einen die Vormischung enthaltenden, verschließbaren Vorratsbehälter, in der die Schüttung mit Stickstoff durchströmt wird, beschickt und das Reaktionsprodukt - im allgemeinen nach einer von den Prozeßbedingungen abhängigen Verweilzeit zwischen 15 und 45 Minuten - über eine beheizte Zweiklappenschleuse dem Reaktor entnommen. Die anschließende Bestimmung der Pfropfausbeute und des Pfropfungsgrades erfolgt analog der im Beispiel 1 angeführten Extraktion.

Tabelle 2

Nr.	Initiator		Monomer		T _R °C	PfG	PfA
	Art	%	Art	%		%	%
23	DMBPH	1,0	MSA	1,0	180	0,8	93
Vgl.23	DMPB	1,0	MSA	1,0	320	0,5	60
24	DMBPH	2,0	FS	3,0	180	1,7	71
25	BPO	2,0	AS/40%St	2,0	120	1,2	68
26	CPO	1,0	ISA	2,0	165	1,1	65
27	ohne		MSA	1,0	190	0,6	69
28	TBPM	2,0	ohne		145	0,8	65
Vgl.28	TBPM	2,0	ohne		285	0,4	31
29	TBPM	1,0	ohne		145	0,6	84
30	LPO	2,0	AS	3,0	100	2,2	86
31	CPO	2,0	MSA	2,0	165	1,3	75
32	DMBPH	2,4	MSA	3,0	190	2,1	85
Vgl.32	TPH	1,0	MSA	3,0	285	1,4	63

Aus den aufgeführten Ergebnissen, insbesondere der Gegenüberstellung der Festphasen- mit den in Tabellen 1 und 2 aufgeführten Schmelzepfropfsystemen, ist zu sehen, daß die erfindungsgemäß funktionalisierten PPE und PPE/PS/-Legierungen sich durch hohe Pfropfungsgrade und -ausbeuten auszeichnen.

Die deutlich höheren Pfropfparameter bewirken in Blends und Compositen eine stärkere Adhäsion gegenüber unverträglichen Polymeren, wie Polyamiden (bevorzugt PA 6 und PA 66), und Verstärkungsstoffen, insbesondere Glasfasermaterialien.

Anwendungsbeispiel

Ausgewählte funktionalisierte PPE-Harze (Beispiele 1 und 23) und PPE/PS-Legierungen (Beispiele 16 und 28) sowie die entsprechenden Schmelzepfropfprodukte (Vergleichs-Beispiele Vgl. 1, Vgl. 23; Vgl. 16 und Vgl. 28) werden in einem Zweiwellenextruder bei einer Zylindertemperatur von 285 °C mit einem gleichen Masseanteil Polyhexamethylenadipinamid [PA 66, mit einer Viskositätszahl (Lösung 0,005 g/ml Schwefelsäure) von 185 ml/g] gemischt. Die Schmelze wird durch ein Wasserbad geleitet und granuliert, das getrocknete Granulat danach bei 270 °C zu Prüfkörpern entsprechend den Vorgaben der jeweiligen DIN- bzw. ISO-Norm gespritzt. Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte ergibt für die Zug- (Streckspannung und -dehnung nach DIN 53445) und Biegeeigenschaften (Biegespannung und -dehnung nach DIN 53452, Biege-Elastizitätsmodul nach DIN 53457) keine signifikanten Unterschiede zwischen den Compounds auf Basis der erfindungsgemäß funktionalisierten PPE bzw. PPE/PS-Legierung und der mittels Vergleichs-Schmelzepfropfung modifizierten PPE bzw. PPE/PS-Legierung. Demgegenüber besitzen die Compounds auf Basis der in der Festphase funktionalisierten PPE bzw. PPE/PS-Legierung gegenüber den entsprechenden Vergleichsprodukten eine um durchschnittlich 20 % höhere Schlagzähigkeit sowie eine um durchschnittlich 25 % höhere Kerbschlagzähigkeit (CHARPY-Kennwert gemäß ISO 179).

Patentansprüche

- 1.. Verfahren zur Herstellung funktionalisierter Polyphenylenether mittels funktionelle Gruppen besitzender Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß Polyphenylenether mit gewichtsmittleren Molmassen von 10000 bis 80000, allein oder in Form ihrer Blends und/oder Pfropfcopolymerisate aus Polyphenylenethern und vinylaromatischen Polymeren, durch niedermolekulare, mindestens eine Carboxyl- und/oder eine Säureanhydrid- und/oder eine Amid- und/oder eine Imid- und/oder eine Hydroxyl- und/oder eine Epoxy- und/oder eine Amin- und/oder eine Silangruppe enthaltenden Verbindungen unter Festphasenreaktionsbedingungen im Temperaturbereich zwischen 60 und 250 °C pfropfmodifiziert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Festphasen-Pfropfung bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymersubstrat Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylen)ether verwendet wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymersubstrat Zusammensetzungen aus 50 bis 99 Masse-% Polyphenylenether und 1 bis 50 Masse-% Polystyrol verwendet werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als niedermolekulares Modifizierungsmittel Funktionsmonomere mit mindestens einer Carboxy- und/oder Säureanhydrid- und/oder Epoxy- und/oder Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Silan-Funktionalität ausgewählt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Modifizierungsmittel mindestens ein Monomer aus der Gruppe (Meth)Acrylsäure und Homologe und/oder der Gruppe Fumarsäure und Homologe und/oder der Gruppe Maleinsäure(anhydrid) und Homologe und/oder der Gruppe Itaconsäure(anhydrid) und Homologe und/oder unter Glycidylmethacrylat und/oder einem Hydroxyalkylmethacrylat und/oder einem 2-Dimethylamino-alkylmethacrylat und/oder einem Tris(alkoxy)vinylsilan ausgewählt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Funktionsmonomer oder Funktionsmonomergemisch unter Zusatz mindestens eines Comonomers aus der Reihe der Vinylaromaten entsprechend einem Verhältnis zwischen 5 bis 99 Masse-% Funktionsmonomer und 1 bis 95 Masse-% Comonomer eingesetzt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion ohne Verwendung eines in freie Radikale zerfallenden Initiators durchgeführt wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Verwendung eines in freie Radikale zerfallenden Initiators durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter Verwendung mindestens eines peroxidischen Initiators mit einer Halbwertszeit von 5 bis 100 Minuten im Temperaturbereich von 80 bis 200 °C durchgeführt wird.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion mittels carboxylgruppenhaltiger Peroxyester in Abwesenheit funktioneller Monomere durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Peroxyester ausgewählt wird unter den Verbindungen tert.Butyl-peroxy-maleinsäure, tert.Amyl-peroxy-maleinsäure, tert.Butyl-peroxy-itaconsäure, tert.Butyl-peroxy-bernsteinsäure und tert.Amyl-peroxy-bernsteinsäure.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Peroxyester tert.Butyl-peroxy-maleinsäure und/oder tert.Amyl-peroxy-maleinsäure eingesetzt werden.
14. Verwendung der nach den Ansprüchen 1 bis 13 funktionalisierten Polyphenylenether und funktionalisierten Polyphenylenether-Legierungen als Komponente in thermoplastischen Polymerblends und Polymercompositen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 00/00504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F283/08 C08F2/36 C08F285/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 456 736 A (MIYASHITA SHUNITSU ET AL) 第 4567 号 26 June 1984 (1984-06-26) column 3, line 6 - line 17 column 3, line 22 column 3, line 37 - line 40 column 3, line 46 - line 48 column 4, line 24 - line 25 column 4, line 61 - column 5, line 2 column 5, line 44 - line 61 column 6, line 28 - line 39; claims 1,3,6,12-16	1,3-7,9, 11,12
Y	---	1-13
Y	US 4 278 777 A (JAKABHAZY STEPHEN Z ET AL) 14 July 1981 (1981-07-14) column 4, line 3 - line 4 claims 1-3,12; examples 1,3 ---	1-13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2000

Date of mailing of the international search report

05/07/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/00504

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 408 255 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 16 January 1991 (1991-01-16) page 4, line 15 - line 19	1-13
A	page 8, line 35 - line 37 page 8, line 44 - line 45; claims 6-8	14
Y	US 4 914 153 A (TOGO SHIZUO ET AL) 3 April 1990 (1990-04-03) column 2, line 14 - line 22 column 4, line 41 - line 46 column 2, line 48 - column 3, line 16 column 3, line 38 - line 58	1-13
A		14
A	EP 0 253 123 A (BASF AG) 20 January 1988 (1988-01-20) page 4, line 44 - line 45 page 8, line 45 - line 49; claim 1	1-14
A	EP 0 314 000 A (BASF AG) 3 May 1989 (1989-05-03) the whole document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00504

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4456736 A	26-06-1984	JP 1460338 C	28-09-1988
		JP 56034716 A	07-04-1981
		JP 63007204 B	16-02-1988
		AU 533567 B	01-12-1983
		AU 6158780 A	09-04-1981
		CA 1159190 A	20-12-1983
		DE 3068438 D	09-08-1984
		EP 0025200 A	18-03-1981
US 4278777 A	14-07-1981	JP 56152817 A	26-11-1981
EP 0408255 A	16-01-1991	JP 3041151 A	21-02-1991
		CA 2019091 A	10-01-1991
		DE 69019425 D	22-06-1995
		US 5182151 A	26-01-1993
US 4914153 A	03-04-1990	JP 2099252 C	22-10-1996
		JP 8019318 B	28-02-1996
		JP 63128056 A	31-05-1988
		CA 1305268 A	14-07-1992
		DE 3780768 A	03-09-1992
		DE 3780768 T	17-12-1992
		EP 0268486 A	25-05-1988
		US 5086112 A	04-02-1992
EP 0253123 A	20-01-1988	DE 3619225 A	10-12-1987
		AU 7389487 A	10-12-1987
		JP 63027557 A	05-02-1988
EP 0314000 A	03-05-1989	DE 3736853 A	11-05-1989

与相关

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jonaies Aktenzeichen

PCT/DE 00/00504

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F283/08 C08F2/36 C08F285/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C08L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 456 736 A (MIYASHITA SHUNITSU ET AL) 26. Juni 1984 (1984-06-26) Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 17 Spalte 3, Zeile 22 Spalte 3, Zeile 37 - Zeile 40 Spalte 3, Zeile 46 - Zeile 48 Spalte 4, Zeile 24 - Zeile 25 Spalte 4, Zeile 61 - Spalte 5, Zeile 2 Spalte 5, Zeile 44 - Zeile 61 Spalte 6, Zeile 28 - Zeile 39; Ansprüche 1,3,6,12-16	1,3-7,9, 11,12
Y	---	1-13
Y	US 4 278 777 A (JAKABHAZY STEPHEN Z ET AL) 14. Juli 1981 (1981-07-14) Spalte 4, Zeile 3 - Zeile 4 Ansprüche 1-3,12; Beispiele 1,3 --- -/--	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 27. Juni 2000		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 05/07/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter.inales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00504

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 408 255 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 16. Januar 1991 (1991-01-16) Seite 4, Zeile 15 - Zeile 19	1-13
A	Seite 8, Zeile 35 - Zeile 37 Seite 8, Zeile 44 - Zeile 45; Ansprüche 6-8	14
Y	US 4 914 153 A (TOGO SHIZUO ET AL) 3. April 1990 (1990-04-03) Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 22 Spalte 4, Zeile 41 - Zeile 46 Spalte 2, Zeile 48 - Spalte 3, Zeile 16 Spalte 3, Zeile 38 - Zeile 58	1-13
A		14
A	EP 0 253 123 A (BASF AG) 20. Januar 1988 (1988-01-20) Seite 4, Zeile 44 - Zeile 45 Seite 8, Zeile 45 - Zeile 49; Anspruch 1	1-14
A	EP 0 314 000 A (BASF AG) 3. Mai 1989 (1989-05-03) das ganze Dokument	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/00504

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4456736 A	26-06-1984	JP 1460338 C	28-09-1988
		JP 56034716 A	07-04-1981
		JP 63007204 B	16-02-1988
		AU 533567 B	01-12-1983
		AU 6158780 A	09-04-1981
		CA 1159190 A	20-12-1983
		DE 3068438 D	09-08-1984
		EP 0025200 A	18-03-1981
US 4278777 A	14-07-1981	JP 56152817 A	26-11-1981
EP 0408255 A	16-01-1991	JP 3041151 A	21-02-1991
		CA 2019091 A	10-01-1991
		DE 69019425 D	22-06-1995
		US 5182151 A	26-01-1993
US 4914153 A	03-04-1990	JP 2099252 C	22-10-1996
		JP 8019318 B	28-02-1996
		JP 63128056 A	31-05-1988
		CA 1305268 A	14-07-1992
		DE 3780768 A	03-09-1992
		DE 3780768 T	17-12-1992
		EP 0268486 A	25-05-1988
		US 5086112 A	04-02-1992
EP 0253123 A	20-01-1988	DE 3619225 A	10-12-1987
		AU 7389487 A	10-12-1987
		JP 63027557 A	05-02-1988
EP 0314000 A	03-05-1989	DE 3736853 A	11-05-1989

Translation of WO 00/52074

Method of Preparing Functionalized Polyphenylene Ethers

This invention is directed to a method of preparing functionalized polyphenylene ethers by grafting of low-molecular compounds containing functional groups.

Polyphenylene ethers (PPE) exhibit a balanced combination of chemical, mechanical, thermal and electrical characteristics within a wide range between the brittleness temperature of about -170°C and the thermostability temperature of about 190°C . However, the usefulness of PPE is limited because processing is difficult, their mechanical properties for important applications are insufficient, and also because of high costs. Hence, PPE are generally used as blends with compatible styrene polymers (US 3,356,761, US 3,383,435, US 4,038,543), possibly through preparing styrene-grafted PPE (US 4,097,556, US 4,339,376, US 4,386,176, US 4,483,958), or even - with simultaneous addition of a compatibility agent - with incompatible semicrystalline polymers, especially polyamides (US 4,315,086, US 4,732,938, US 4,859,739, EP 0,270,796, EP 0,501,175) and saturated polyesters (EP 0,268,280, EP 0,282,052, WO 87/07279). The PPE/polymer blends often comprise a reinforcing mineral and frequently an elastomer (US 4,863,996, US 4,772,664, EP 295,103, WO 88/08433).

PPE exhibits low adhesion especially with respect to polar synthetic materials and reinforcing materials; therefore the non-polar character of the PPE is changed by modification, generally by introducing functional groups. The most

frequently adopted method is grafting of a monomer compound to the PPE, said monomer compound comprising at least one carboxy, acid anhydride, epoxy or other functional group (EP 0,301,404, EP 0,268,486, WO 88/08433, WO 87/00540, US 4,315,086). Graft modification of PPE or PPE/polystyrene (PS) blends by melt processing is used preferentially (monograph: O.Olabisi; Polymer-Polymer Miscibility, 1979, pp.179-189, pp.224-230, p.245). In the absence of liquid solvents, diluents and dispersing agents, and in most cases by the use of maleic anhydride (MA) as a functional monomer and of a peroxide as a radical former, grafting is conducted in an extruder or other melt reaction vessel (EP 0,222,246, EP 0,223,116, EP 0,254,048, EP 0,416,435, EP 0,501,175, WO 86/02086, EO 87/00504).

MA melt grafting in the absence of a radical initiator, especially for lower MA grafting amounts of about 0.1 to not more than 1 wt.% (US 4,654,405, EP 0,232,363), i.e. under conditions where both cross-linking and decomposition of the PPE is restricted, has also been known. Instead of MA as a modifier, fumaric acid (EP 0,501,175, EP 098,365, US 4,888,397, US 4,751,268) salicylic acid (EP 0,498,282), itaconic acid (US 4,654,505), trimellitic anhydride chloride (US 4,745,157) and glycidyl methacrylate (WO 87/07279) are frequently used.

Solvent, suspension and other dispersion grafting technologies making use of liquid carrier phases are of no commercial interest due to their being uneconomic and because of the low degrees of modification achievable. Functionalization, preferably maleinization in the melt exhibits various drawbacks in spite of its manifold

technical application. The reaction conducted at high temperatures, generally in the extruder, between 270 and 330°C frequently causes considerable secondary reactions, in particular cross-linking of polymer and polymer degradation. Also, in most cases expensive vacuum degassing is required for removing unconverted monomers. Hence, any possible variations in respect of the degree of functionalization, in particular higher concentrations of grafted carboxy, acid anhydride, and other functional groups, are severely restricted.

It was therefore the object of the present invention to develop an improved method of functionalizing PPE by means of compounds comprising functional groups while greatly suppressing cross-linking and degradation of the polymer substrate, with a simultaneous increase in the degree of functionalization of the PPE.

A method has been found for preparing functionalized PPE, said method being characterized by functionalizing PPE by means of low-molecular compounds comprising at least a carboxy and/or an acid anhydride and/or an amide and/or an imide and/or a hydroxy and/or an epoxy and/or an amino and/or a silane group, under solid-state reaction conditions at temperatures between 60 and 250°C, preferably between 100 and 200°C.

Functionalization represents a chemical modification of the prepared polymer by grafting functional compounds either as a single molecule or as a polymerized or copolymerized chain onto the backbone chain of the substrate polymer.

The PPE to be considered for functionalization are known. They are preferably prepared by oxidative coupling of phenols which are mono- or disubstituted in the ortho position (US 3,661,848, US 3,378,505, US 3,306,874, US 3,306,875, US 3,639,656).

Examples of substituents are halogen atoms or short-chain alkyl residues, in particular methyl, ethyl, propyl or butyl residues. The alkyl residues may be substituted in turn by halogen atoms or by hydroxyl groups. Other possible substituents are alkoxy residues and phenyl residues substituted with up to four carbon atoms or optionally substituted with halogen atoms and/or alkyl groups.

Suitable polymer substrates also are the copolymers of various phenols such as, for instance, copolymers of 2,6-dimethyl phenol and 2,3,6-trimethyl phenol, as well as mixtures comprising at least two different PPE.

It is preferred to use PPE of the type compatible with vinyl-aromatic polymers (A. Noshay, Block Copolymers, pp.8-10, Academic Press, 1977).

Examples of PPE are:

Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylene)ether, poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-dichloro-1,4-phenylene)ether, poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylene)ether, poly(2-ethoxy-1,4-phenylene)ether, poly(2-chloro-1,4-phenylene)ether, poly(2,5-dibromo-1,4-phenylene)ether.

It is preferred to use PPE in which the substituents are C₁ to C₄ alkyl residues such as poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-diethyl-1,4-phenylene)ether, poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylene)ether, poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylene)ether, poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylene)ether. Especially suitable is poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether.

As the polymer substrate there may further be used blends (alloys) and/or graft copolymers of PPE and vinyl-aromatic polymers such as polystyrene (PS), poly(α -methyl styrene), copolymers composed of >50 wt.% styrene, and styrene/diene block copolymers, particularly compositions of from 50 to 99 wt.% of PPE and 1 to 50 wt.% of PS.

The PPE produced in accordance with the aforementioned methods generally exhibit an intrinsic viscosity of from 0.2 to 0.9 dl/g (as measured in toluene at 25°C), which corresponds to a weight-average molecular weight (M_w) of from 10,000 to 80,000.

Of the possible low-molecular modifiers, suitable ones are the monomers common for the known grafting methods comprising at least one carboxy, acid anhydride, hydroxy, epoxy, amino, silane or other functionality. It is preferred to use MA, acrylic acid, methacrylic acid, fumaric acid, itaconic acid (anhydride) and the respective corresponding higher-molecular homologues of these basic-function monomers. Selected examples of the further mentioned functionalities are hydroxyalkyl methacrylate, 2-

dimethylamino alkylmethacrylate, and tris(alkoxy)vinyl silane and especially glycidyl methacrylate.

The functional monomers may also be used as their mixtures with one another and/or with addition of co-monomers with no functional groups such as especially vinyl aromatics, wherein the functional monomer/co-monomer mass ratio may be chosen within a wide range of from 5 to 99 wt.% of functional monomer and 1 to 95 wt.% of co-monomer.

The free-radical functionalization reaction may be conducted without the use of a common radical former or may be conducted - especially with the aim of achieving higher degrees of functionalization - by addition of a radical former.

It is preferred to use peroxide initiators as thermally decomposing radical formers with half-lives of from 5 to 100 minutes at a temperature ranging from 80 to 200°C. Examples are the following:

Di(tert-butyl)peroxide, dilauroylperoxide, dibenzoylperoxide, didecanoylperoxide, tert-butylperoxy-2-ethyl hexanoate, tert-butylperoxyisobutyrate, tert-butylperacetate, tert-butylperbenzoate, 1,1-di(tert-butylperoxy)3,3,5-trimethyl cyclohexane, 1,1-di(tert-amylperoxy)cyclohexane, tert-butylperoxy-3,3,5-trimethyl hexanoate, dicumylperoxide, tert-butylhydroperoxide, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, 2,5-dimethyl-2,5-di(hydroperoxy)hexane etc. Also, highly branched alkanes such as, for instance, 2,3-dimethyl-2,3-diphenyl butane, 3,4-dimethyl-3,4-diphenylhexane etc., and also diazo compounds, for instance 2,2'-azo-bis(isobutyronitrile),

2,2'-azo-bis(2-methylbutyronitrile) etc., may be used as radical formers.

A special variant of functionalization is the use of functional peroxy esters which on the one hand serve as radical formers, and due to their carboxy functionality are effective as PPE modifying agents, on the other hand, so that the use of the functional monomer can be omitted.

Suitable peroxy esters containing carboxy groups are tert-butylperoxy maleic acid, tert-amylperoxy maleic acid, tert-butylperoxy itaconic acid, tert-butylperoxy succinic acid and tert-amylperoxy succinic acid (EP 0,474,227, WO 95/11938) of which the two first-mentioned unsaturated peroxy esters should be preferred.

The particular use of the initiator, i.e. type (chemical structure)/half-life and the concentration based on the mass of the PPE substrate, is governed by the selected solid-phase grafting conditions.

The PPE graft modification according to the invention may be conducted either discontinuously, possibly by making up the monomer (batch process), or continuously by using, for instance, a continuously operating horizontal or vertical reaction vessel or some other suitable mixing apparatus.

In accordance with a technically preferred embodiment, the ethylenically unsaturated grafting agent (functional monomer, functional peroxy ester) and optionally radical former (organic peroxide or a diazo compound) is contacted with the solid PPE particles in a mixer or some other vessel

suitable for thorough mixing, dispersed, and fed to the reaction vessel. The temperatures of mixer and reaction vessel are set in accordance with the desired technological processing regimen with particular consideration of the type and concentration of the reaction components, the throughput or filler loading, respectively, and the particular embodiment of the apparatus. Upon completion of the reaction the reaction vessel is cooled and flushed with nitrogen. The reaction products removed from the reaction vessel have no undesirable side products and may be used directly, i.e. without any further post-treatment, as compatibility agents in PPE/polyamide blends. In this respect closed systems with a continuously operating reaction vessel and corresponding feeding and product removal cycles are particularly advantageous.

Another advantage of the process according to the invention as compared with the known methods resides in its high economic efficiency, the easy process control while simultaneously offering a broad degree of variations concerning the degree of functionalization of the PPE and securing a high quality level of the graft-modified PPE or PPE blends, respectively (avoiding or greatly restricting cross-linking and degradation of the PPE).

It was not to be expected that - as compared with the usual commercial melt-type grafting modification of PPE at a temperature ranging from 270 to 330°C - tailor-made functionalized PPE and PPE/PS alloys can be obtained exhibiting a comprehensively improved level of characteristics.

The method will be explained in detail with reference to the following examples without limiting the invention. All percentages relate to the mass of the polymer substrate (wt.%) if not stated otherwise.

Examples

Example 1

Into a temperature-adjustable vertical reactor equipped with a stirrer, 100 parts by weight of pulverized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether [number-average molecular weight $M_n = 19,000$ / intrinsic viscosity (toluene/25 C) = 0.37 dl/g; glass transition temperature (T_g) = 214.5°C, and melting temperature $T_m = 245^\circ\text{C}$; briefly "PPE" below] were charged. Subsequently, 3% of MA and 2.4% of 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3 (DMBPH) were added and the reactor was flushed with nitrogen until oxygen-free. After dispersing for 10 minutes at 80°C, the reactor is heated to 180°C. Following 20 minutes reaction at the mentioned temperature T_R the reaction is terminated by cooling and nitrogen flushing. The reaction product is available with no further processing for the intended application, for instance as a compatibility agent; a sample of the reaction product is subjected to six hours' extraction with boiling methanol in order to determine the characteristics of interest. From the eluate, a non-grafted MA portion of 0.14% and from the bottoms, a grafted MA portion of 1.9% is determined.

Examples 2 to 20

By varying the initiator in accordance with the selected reaction temperature T_R , the kind and concentration of the functional monomer, the polymer substrate [in examples 1 to 15: PPE; in examples 16 to 20: a 90% PPE/10% polystyrene (PS) alloy of the same density as that of PPE, $1,06 \text{ g/cm}^3$, and T_g 197°C] - based on the technology of example 1 - further graft-modified PPE(/PS) resins (alloys) are prepared; these demonstrate the product diversity according to the invention.

The following reaction components were used:

<u>polymer substrate:</u>	above-mentioned PPE and PPE/PS alloy
<u>functional monomer:</u>	MA, acrylic acid (AS), fumaric acid (FS), itaconic anhydride (ISA) glycidyl methacrylate (GMA) tris(2-methoxyethoxy)vinyl silane (VS)
<u>co-monomer:</u>	styrene (St)
<u>initiator:</u>	dilauroyl peroxide (LPO) dibenzoyl peroxide (BPO) dicumyl peroxide (CPO) 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3 tert-butylperoxy maleic acid (TBPM)

In the examples, reaction times between 10 and 30 minutes corresponding to approximately five times the half-life of the initiators employed were used for the corresponding T_R . The basis was the 3 min. half-time temperatures for

LPO:	105°C
BPO:	120°C
TBPM:	155°C
CPO:	165°C
DMBPH:	180°C

Table 1 lists the polymerization parameters, i.e. type and concentration of initiator (col. 2 and 3), type and concentration of monomer (col. 4 and 5) and reaction temperature T_R (col. 6). For comparison, analog melt graft products are specified, prepared in a twin-screw extruder (length/diameter ratio 20:1, mean residence time 5 minutes, cylinder temperatures of from 280 to 325°C), using 3,3,4,4-tetraphenyl hexane (TPH) or 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutane (DMPB) as radical formers (cf. Nos. 1, 6, 12, 14, 16, 20).

As described in example 1, for characterizing the modified PPE and PPE/PS alloys the grafting yield (PfA) as the ratio of the mass of grafted modifier (functional monomer or functional peroxy ester) to the entire converted modifier mass (determined in the eluate and the bottoms) (col. 7) and the grafting degree (PfG) as the modifier mass based on the charged PPE or PPE/PS mass (col. 8), respectively, were determined by fractional extraction.

Table 1

No.	Initiator Type %	Monomer Type %	T _n °C	PfG %	PfA %
1	DMBPH 2,4	MSA 3,0	180	1,9	93
Comp.1	TPH 0,2	MSA 3,0	285	1,3	74
2	DMBPH 2,4	MSA 1,0	180	0,9	98
3	DMBPH 2,4	MSA 2,0	190	1,5	94
4	DMBPH 2,4	MSA 4,0	185	2,5	90
5	DMBPH 2,4	AA 3,0	180	2,2	87
6	DMBPH 2,4	FA 3,0	180	2,0	87
Comp.6	DMPB 0,1	FA 3,0	320	0,8	56
7	CPO 2,3	MSA 3,0	165	1,7	81
8	BPO 2,0	MSA 2,0	120	1,5	88
9	DMBPH 2,0	MSA 3,0	190	2,2	95
10	TBPM 1,0	none	145	0,5	77
11	TBPM 2,0	none	145	0,9	74
12	TBPM 3,0	none	145	1,3	72
Comp.12	TBPM 3,0	none	320	0,7	53
13	none (2 h)	MSA 1,0	190	0,7	88
14	none (3 h)	FS 3,0	160	1,2	63
Comp.14	none	FS 3,0	285	0,5	31
15	LPO 2,0	AS/40%St 2,0	105	1,3	82
16	DMBPH 2,0	MSA 3,0	180	2,0	87
Comp.16	DMPB 2,0	MSA 3,0	320	1,4	68
17	DMBPH 2,4	ISA 3,0	190	1,0	81
18	CPO 2,0	FS 2,0	165	1,2	77
19	BPO 1,0	AS 3,0	120	2,2	83
20	TBPM 3,0	none	145	1,4	76
Comp.20	TBPM 3,0	none	285	1,0	59
21	DMBPH 3,0	GMA 3,0	180	2,1	88
22	CPO 2,0	VS 2,0	165	1,3	81

Examples 23 to 32

The reaction systems listed in Table 2 are used in a temperature-adjustable, continuously operated reaction vessel equipped with a heatable horizontal agitator shaft having kneading and mixing elements to provide for axial feeding of the dry, fluid premix dispersed in an upstream mixer and consisting of the polymer substrate (examples 23 to 27: PPE; examples 28 to 32: PPE/PS) and monomer(s) and/or peroxide compound. The reaction vessel is charged by means of a closable stock bin which contains the premix and in which nitrogen is made to flow through the stock, and the reaction product is removed from the reaction vessel through a heated dual-flap lock - generally after a residence time of from 15 to 45 minutes depending on the process conditions. The subsequent analysis of the grafting yield and the degree of grafting is conducted similarly to the extraction mentioned in example 1.

Tabelle 2

No.	Initiator		Monomer		T _R	PfG	PfA
	Type	%	Type	%	°C	%	%
23	DMBPH	1,0	MSA	1,0	180	0,8	93
Comp.23	DMPB	1,0	MSA	1,0	320	0,5	60
24	DMBPH	2,0	FS	3,0	180	1,7	71
25	BPO	2,0	AS/40VSt	2,0	120	1,2	68
26	CPO	1,0	ISA	2,0	165	1,1	65
27	ohne		MSA	1,0	190	0,6	69
28	TBPM	2,0	none		145	0,8	65
Comp.28	TBPM	2,0	none		285	0,4	31
29	TBPM	1,0	none		145	0,6	84
30	LPO	2,0	AS	3,0	100	2,2	86
31	CPO	2,0	MSA	2,0	165	1,3	75
32	DMBPH	2,4	MSA	3,0	190	2,1	85
Comp.32	TPH	1,0	MSA	3,0	285	1,4	63

From the listed results and in particular the comparison of the solid-phase grafting systems with the melt grafting systems mentioned in Tables 1 and 2 it will be apparent that the PPE and PPE/PS alloys functionalized according to the invention are characterized by high grafting degrees and grafting yields.

In blends and composites the significantly higher grafting parameters cause stronger adhesion with respect to incompatible polymers such as polyamides (PA 6 and PA 66 are preferred) and reinforcing agents, especially glass-fiber materials.

Application Example

Selected functionalized PPE resins (examples 1 and 23) and PPE/PS alloys (examples 16 and 28) and the corresponding melt grafting products (comparative examples comp.1, comp.23; comp.16 and comp.28) are mixed in a dual-shaft extruder at a cylinder temperature of 285°C with an identical mass proportion of polyhexamethylene adipinamide [PA 66, intrinsic viscosity (solution 0.005 g/ml of sulfuric acid) 185 ml/g]. The melt is passed through a water bath and granulated, and subsequently the dried granulate is moulded at a temperature of 270°C to test pieces in accordance with the respective DIN or ISO standards, respectively. The determination of the mechanical parameters for the tensile properties (tensile stress at yield and elongation as specified in DIN 53445) and the flexural properties (bending stress and bending strain as specified in DIN 53452, bending modulus as specified in DIN 53457) does not result in any significant differences between the compounds based on the PPE and PPE/PS alloy functionalized in accordance with the invention and the PPE and PPE/PS alloy modified by means of comparable melt grafting. On the other hand, compared with the respective comparison products, the compounds based on the solid-phase functionalized PPE and the PPE/PS alloy exhibit an impact strength which on the average is higher by 20% and a notched-bar toughness which on the average is higher by 25% (CHARPY value as specified in ISO 179).

Claims

1. A method of preparing functionalized polyphenylene ethers by means of compounds possessing functional groups, characterized in that polyphenylene ethers having weight-average relative molar masses of from 10,000 to 80,000, either singly or in the form of their blends and/or graft copolymers of polyphenylene ethers and vinyl-aromatic polymers, are graft-modified by means of low-molecular compounds containing at least one carboxy and/or acid anhydride and/or amide and/or imide and/or hydroxy and/or epoxy and/or amine and/or silane group under solid-phase reaction conditions at temperatures of from 60 and 250°C.
2. Method as claimed in claim 1, characterized in that solid-phase grafting is carried out at temperatures of from 100 and 200°C.
3. Method as claimed in claims 1 and 2, characterized in that poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether is used as the polymer substrate.
4. Method as claimed in claims 1 to 3, characterized in that compositions comprising 50 to 99 wt.% of polyphenylene ether and 1 to 50 wt.% of polystyrene are used as the polymer substrate.
5. Method as claimed in claims 1 to 4, characterized in that functional monomers having at least one carboxy and/or acid anhydride and/or epoxy and/or hydroxy and/or

amino and/or silane functionality are selected as said low-molecular modifier.

6. Method as claimed in claim 5, characterized in that at least one monomer from the group comprising (meth)acrylic acid and homologues and/or the group comprising fumaric acid and homologues and/or the group comprising maleic acid(anhydride) and homologues and/or the group comprising itaconic acid(anhydride) and homologues and/or glycidyl methacrylate and/or a hydroxyalkyl methacrylate and/or a 2-dimethylaminoalkyl methacrylate and/or a tris(alkoxy)vinylsilane is selected as said modifier.
7. Method as claimed in claims 1 to 6, characterized in that the functional monomer or the functional monomer blend is used with addition of at least one co-monomer selected from the series of vinyl aromatics in accordance with a ratio of from 5 to 99 wt.% of functional monomer and 1 to 95 wt.% of co-monomer.
8. Method as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the reaction is conducted without the use of an initiator which is decomposed into free radicals.
9. Method as claimed in claims 1 to 7, characterized in that the reaction is conducted by using an initiator which is decomposed into free radicals.
10. Method as claimed in claim 9, characterized in that the reaction is conducted by using at least one peroxide

initiator having a half-life of from 5 to 100 minutes at a temperature ranging from 80 to 200°C.

11. Method as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the reaction is conducted by means of peroxy esters comprising carboxy groups, in the absence of functional monomers.
12. Method as claimed in claim 11, characterized in that the peroxy ester is selected from the compounds comprising tert-butylperoxy maleic acid, tert-amylperoxy maleic acid, tert-butylperoxy itaconic acid, tert-butylperoxy succinic acid, and tert-amylperoxy succinic acid.
13. Method as claimed in claim 12, characterized in that tert-butylperoxy maleic acid and/or tert-amylperoxy maleic acid are used as said peroxy esters.
14. Use of the polyphenylene ethers functionalized in accordance with claims 1 to 13 and of functionalized polyphenylene ether alloys as a component in thermoplastic polymer blends and polymer compositions.